

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-302879

(43)Date of publication of application : 31.10.2001

(51)Int.Cl. C08L 63/00
B32B 15/08
C08G 59/62
C08J 5/04
C08K 5/49
C08L 79/00
H05K 1/03

(21)Application number : 2000-123496 (71)Applicant : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD

HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.2000 (72)Inventor : NASU HAJIME
HIRAOKA KOICHI
SHIMAZU TORU
AIZAWA TERUKI

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPREG AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition capable of imparting good flame retardancy substantially without containing halogen atoms when forming an insulating layer by being supported to a sheetlike organic fibrous substrate.

SOLUTION: This epoxy resin composition comprises (A) an epoxy resin without containing a halogen, (B) a phenolic resin, (C) a thermosetting resin having dihydrobenzoxazine ring, (D) a phosphorus compound and (E) an inorganic filler as essential components. The insulating layer is formed by impregnating the epoxy resin composition into an aramid fibrous substrate (preferably polyparaphenylene terephthalamide fibrous substrate) and supporting thereto. The component (B) is preferably a phenolic novolak resin containing phosphorus atom or nitrogen atom in the molecular structure thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2005

DERWENT-ACC-NO: 2002-246988

DERWENT-WEEK: 200244

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy resin compositions, useful for insulation layers of printed wiring boards and laminates, comprise epoxy resin not containing halogen, phenolic resin, resin bearing a dihydrobenzoxazine ring, phosphorus compound and inorganic filler

PATENT-ASSIGNEE: HITACHI CHEM CO LTD[HITB] , SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY[KOBE]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0123496 (April 25, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2001302879 A</u>	October 31, 2001	N/A	007	C08L 063/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001302879A	N/A	2000JP0123496	April 25, 2000

INT-CL (IPC): B32B015/08, C08G059/62 , C08J005/04 , C08K005/49 , C08L063/00 , C08L079/00 , H05K001/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001302879A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - An epoxy resin composition comprises: (A) an epoxy resin not containing halogen; (B) a phenolic resin; (C) a thermosetting resin bearing a dihydrobenzoxazine ring; (D) a phosphorus compound; and (E) an inorganic filler.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for: (1) prepregs obtained by impregnating the epoxy resin composition of the claim into a sheet-like organic fiber base material; (2) printed wiring boards with an insulation layer obtained from the prepreg; (3) laminates obtained from the prepregs; and (4) metal-clad laminates.

USE - The epoxy resin compositions are useful for insulation layers for printed wiring boards, laminates and metal-clad laminates.

ADVANTAGE - The epoxy resin compositions can give insulators with excellent fire retardancy containing substantially no halogen by impregnating into a sheet-like organic fiber base materials.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY RESIN COMPOSITION USEFUL INSULATE LAYER PRINT WIRE BOARD LAMINATE COMPRISE EPOXY RESIN CONTAIN HALOGEN PHENOLIC RESIN RESIN BEARING RING PHOSPHORUS COMPOUND INORGANIC FILL

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 P73 V04 X12

CPI-CODES: A05-A01E2; A05-C01B; A05-F05; A07-A03D; A08-D; A08-F03; A08-R01; A08-R08A; A12-E07A; A12-S08D2; L03-A03A; L03-H04E3;

EPI-CODES: V04-R07A; V04-R07B; V04-R07L; X12-E02B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

AN 2001:793537 CAPLUS
 DN 135:345489
 ED Entered STN: 01 Nov 2001
 TI Fire-resistant epoxy resin compositions containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for preregs and printed circuit boards
 IN Nasu, Hajime; Hiraoka, Koichi; Shimazu, Toru; Aizawa, Teruki
 PA Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd., Japan; Hitachi Chemical Co., Ltd.
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L063-00

ICS B32B015-08; C08G059-62; C08J005-04; C08K005-49; C08L079-00;
 H05K001-03

CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)

Section cross-reference(s): 76

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001302879	A2	20011031	JP 2000-123496	20000425 <--
PRAI	JP 2000-123496		20000425		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001302879	ICM	C08L063-00
	ICS	B32B015-08; C08G059-62; C08J005-04; C08K005-49; C08L079-00; H05K001-03
	IPCI	C08L0063-00 [ICM,7]; B32B0015-08 [ICS,7]; C08G0059-62 [ICS,7]; C08G0059-00 [ICS,7,C*]; C08J0005-04 [ICS,7]; C08K0005-49 [ICS,7]; C08K0005-00 [ICS,7,C*]; C08L0079-00 [ICS,7]; H05K0001-03 [ICS,7]
	IPCR	C08J0005-04 [I,C*]; C08J0005-04 [I,A]; B32B0015-08 [I,C*]; B32B0015-08 [I,A]; B32B0015-092 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-62 [I,A]; C08K0005-00 [I,C*]; C08K0005-49 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0079-00 [I,C*]; C08L0079-00 [I,A]; H05K0001-03 [I,C*]; H05K0001-03 [I,A]

AB The composition comprises (A) a halogen-free epoxy resin, (B) a phenolic resin, optionally having phosphorus or nitrogen atom in the mol. skeleton, (C) a dihydrobenzoxazine ring-containing thermosetting resin, (D) a phosphorus compound, and (E) inorg. filler. (Thus) a poly(p-phenylene terephthalamide) fiber nonwoven fabric was impregnated with an epoxy composition comprises EP 828 (bisphenol A epoxy resin) 100, P-containing phenol novolak resin 100, dihydrobenzoxazine ring-containing thermosetting resin 120, PX 200 (polyphosphoric acid ester) 50 and aluminum hydroxide 100 parts and dried, and laminated with copper foils, showing Tg 140° and UL-94 fire resistance rating V-0.

epoxy 100 200%
 nov 100 200%
 benzox 120 200%
 Al(OH)₃ 100 200%
 P 50

ST fire resistance epoxy phenolic resin prepreg; dihydrobenzoxazine ring thermosetting resin epoxy resin; printed circuit board aramid fiber epoxy; phosphorus compd aluminum hydroxide fireproofing agent

IT Polyamide fibers, miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

(aramid, fabrics; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for preregs and printed circuit boards)

IT Polyamide fibers, miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

(aramid; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for preregs and printed circuit boards)

IT Polyamide fibers, miscellaneous

Synthetic polymeric fibers, miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

(diaminodiphenyl ether-phenylenediamine-terephthalic acid;

fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Phenolic resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (epoxy, reaction products with dihydrobenzoxazine ring-containing polymers; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Electric insulators
 Fire-resistant materials
 Fireproofing agents
 Impregnating materials
 Nonwoven fabrics
 Printed circuit boards
 (fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Laminated plastics, uses
 RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Phenolic resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (novolak, N-, or P-containing, polymers with epoxy resins; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Polyamide fibers, miscellaneous
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (p-phenylenediamine-terephthalic acid; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Epoxy resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (phenolic, reaction products with dihydrobenzoxazine ring-containing polymers; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT Polyethers, miscellaneous
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (polyamide-, fiber, diaminodiphenyl ether-phenylenediamine-terephthalic acid; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT 182195-13-7, Diaminodiphenyl ether-phenylenediamine-terephthalic acid copolymer
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (fiber; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT 24938-64-5, Poly(p-phenylene terephthalamide) 25035-37-4, Poly(p-phenylene terephthalamide)
 RL: MSC (Miscellaneous)
 (fibers; fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

IT 254-18-2DP, Benzoxazine, derivs., polymers dihydrobenzoxazine 25068-38-6DP, Ep 828, react products with novolak resins and dihydrobenzoxazine ring-containing polymers
 RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (fire-resistant epoxy resin compns. containing thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and printed circuit boards)

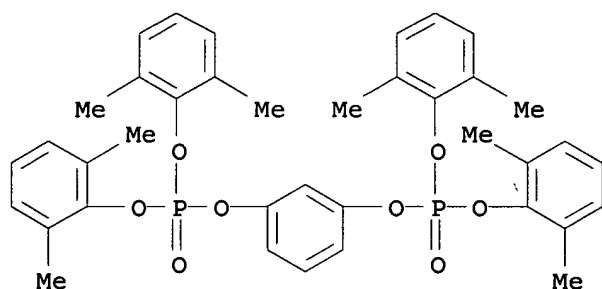
IT 1309-42-8, Magnesium hydroxide 21645-51-2, Aluminum hydroxide, uses

57583-54-7, RDP 139189-30-3, PX 200

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)

(fireproofing agent; fire-resistant epoxy resin compns. containing
thermosetting resins having dihydrobenzoxazine rings for prepregs and
printed circuit boards)

RN 139189-30-3 REGISTRY
 ED Entered STN: 28 Feb 1992
 CN Phosphoric acid, 1,3-phenylene tetrakis(2,6-dimethylphenyl) ester (9CI)
 (CA INDEX NAME)
 OTHER NAMES:
 CN 1,3-Phenylenebis(2,6-dimethylphenyl phosphate)
 CN ADK Stab FP 500
 CN FP 500
 CN PX 200
 CN PX 200 (phosphate)
 CN Resorcinol bis(di-2,6-xylyl phosphate)
 CN Resorcinol bis[bis(2,6-dimethylphenyl) phosphate]
 CN Resorcinol bis[di(2,6-dimethylphenyl) phosphate]
 CN Tetrakis(2,6-dimethylphenyl) m-phenylene bisphosphate
 CN Tetrakis(2,6-dimethylphenyl) m-phenylene diphosphate
 CN Tetrakis(2,6-xylyl) m-phenylene diphosphate
 DR 163183-98-0
 MF C38 H40 O8 P2
 SR CA
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT, CHEMLIST, CIN, PROMT, TOXCENTER,
 USPAT2, USPATFULL



****PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT****

765 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)
 3 REFERENCES TO NON-SPECIFIC DERIVATIVES IN FILE CA
 767 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the epoxy resin constituent which has fire retardancy, without containing a halogen substantially. This epoxy resin constituent is suitable as an object for preregs which uses an organic fiber nonwoven fabric and textile fabrics as a base material. Furthermore, the insulating layer which carried out heating pressing of said prepreg is suitable as an insulating layer of a printed wired board.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, an aramid fiber base material (a nonwoven fabric and textile fabrics) has come to be adopted as the insulating layer of a printed wired board. This insulating layer makes it come to hold an epoxy resin to an aramid fiber base material, carries out heating pressing of the layer of the prepreg which carried out sinking-in desiccation of the epoxy resin to an aramid fiber base material, and is obtained. Since especially the Para system aramid fiber has an aramid fiber and a negative coefficient of thermal expansion, its coefficient of thermal expansion of the direction of a flat surface is advantageous to constituting a small printed wired board. Moreover, to the prepreg and the insulating layer of an aramid fiber base material, minor diameter punching by the exposure of a laser beam can be performed good. Therefore, in manufacturing a multilayer printed wired board, selection of an aramid fiber base material is desirable when carrying out densification of the wiring. In a printed wired board or a multilayer printed wiring board, since the connection between the printed circuits through an insulating layer fills up with conductive resin the hole made in the insulating layer or it performs plating, that this hole is made in a minor diameter leads to increasing the effective area of printed-circuit arrangement.

[0003] It is necessary to give fire retardancy to a printed wired board, and the fire-resistant heat epoxy resin is made to sink in and hold to an aramid fiber base material with the above-mentioned technique. A fire-resistant epoxy resin has common resin containing a halogen, such as a bromination epoxy resin. Even if it burns, it has self-extinguishing and is desirable from a fire-resistant point, but since the resin containing a halogen generates halogen gas at the time of combustion, it is not desirable from an environmental side. To give fire retardancy is desired without including a halogen.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When the technical problem which this invention tends to solve is made to hold to the organic fiber base material of the shape of a sheet including an aramid fiber base material and an insulating layer is constituted, it is offering the epoxy resin constituent with which **'s can also give good fire retardancy, excluding a halogen substantially.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the epoxy resin constituent concerning this invention uses following (A) - (E) as an indispensable component, excluding the halogen for fire-resistant grant substantially.

(A) halogen a non-containing epoxy resin, (B) phenol resin, the thermosetting resin that has (C)

dihydrobenzoxazine ring, (D) phosphorus compounds, and (E) inorganic filler -- carry out sinking-in desiccation and let such an epoxy resin constituent be prepreg at an organic sheet-like fiber base material. Heating pressing of the layer of the prepreg concerned is carried out, and the insulating layer of a printed wired board is presented.

[0006] Since the organic fiber base material itself tends to burn, it is a very difficult technical problem to give fire retardancy equivalent to the case where a halogen is included without including a halogen to the insulating layer of an epoxy resin sinking-in organic fiber base material compared with the case where fire retardancy is given to the insulating layer of an epoxy resin sinking-in glass fiber base material. However, it became clear also to the insulating layer of an epoxy resin sinking-in organic fiber base material that the fire retardancy of fixed level could be given by containing the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring, phosphorus compounds, and an inorganic filler as mentioned above. The reason is because that the heat-curing resin which has a dihydrobenzoxazine ring has fire retardancy, phosphorus compounds' forming a carbonization layer in a resin front face promptly at the time of combustion, and an inorganic filler are incombustibility. Since especially the inorganic filler of the form of a hydrate emits water at the time of a pyrolysis, it is desirable.

[0007]

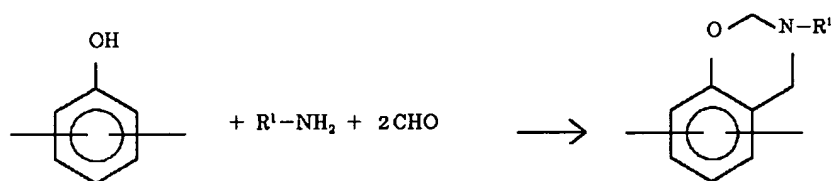
[Embodiment of the Invention] The component (A) of the epoxy resin constituent concerning this invention is halogen a non-containing epoxy resin. Although halogen especially a non-containing epoxy resin does not limit the class, to the bisphenol A mold epoxy resin (2 organic-functions epoxy resin), a 3 organic-functions epoxy resin, a phenol novolak mold epoxy resin, or a cresol novolak mold epoxy resin pan, its polyfunctional epoxy resins, such as the bisphenol A novolak mold epoxy resin, are desirable. Moreover, it is also possible to use the epoxy resin containing the Lynn element into a molecule frame. This Lynn content epoxy resin can be manufactured by the polycondensation reaction of for example, a phenol novolak epoxy resin, condensed-phosphoric-acid ester, and formalin. These epoxy resins can be used combining independent or two kinds or more.

[0008] The component (B) of the epoxy resin constituent concerning this invention is phenol resin. Preferably, they are phenol novolak resin or bisphenol A mold novolak resin. By using the phenol resin containing the Lynn element into a molecule frame, fire retardancy can be raised further. This Lynn content phenol resin can be manufactured by the phenol, the phosphoric ester of a reaction type, and the polycondensation reaction of formalin. The Lynn content of the phenol resin which contains the Lynn element in a molecule frame has desirable 1 - 10 mass %. When there is little said Lynn content, the fire-resistant effectiveness by containing the Lynn element is not remarkable, and when many, the thermal resistance of an insulating layer will fall. Also by using the phenol resin containing nitrogen into a molecule frame, fire retardancy can be raised further. This nitrogen content phenol resin can be manufactured by the polycondensation reaction of guanamine compounds, such as a phenol and a melamine, and formalin. The rate of a nitrogen owner of the phenol resin which contains nitrogen in a molecule frame has desirable 15 - 30 mass %. When there are few said rates of a nitrogen owner, the fire-resistant effectiveness by containing nitrogen is not remarkable, and when many, resistance to humidity will fall. These phenol resin can be used combining independent or two kinds or more.

[0009] The component (C) of the epoxy resin constituent concerning this invention is thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring. This thermosetting resin has a dihydrobenzoxazine ring, and especially if it is resin hardened by the ring opening reaction of a dihydrobenzoxazine ring, it will not limit it. For example, it is compounded like a bottom type from the compound which has a phenolic hydroxyl group, primary amine, and formalin. (The hydrogen atom has combined the hydroxy phenylene group with at least one of the ortho positions of hydroxyl among a formula.) Moreover, R1 is the phenyl group by which a methyl group, a phenyl group, or at least one hydrogen radical was permuted by the alkoxyl group of carbon numbers 1-3.

[0010]

[Formula 1]



The components (D) of the epoxy resin constituent concerning this invention are at least one of phosphorus compounds without reactivity or (Component A) component (A) - (C), and (the E), and phosphorus compounds which react, and any of - (C) and (E) can use them combining independent or two kinds or more. Nonresponsive phosphorus compounds are for example, triphenyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, a triphenyl FOSU fight, etc. Moreover, the phenolic compound of for example, three molecules reacts with the oxy-3 phosphorous chloride of one molecule, reactant phosphorus compounds are obtained, and at least one of the phenolic compounds of said three molecules has at least two hydroxyls. It is REZORU sill diphenyl phosphate etc.

[0011] The component (E) of the epoxy resin constituent concerning this invention is for giving fire retardancy additionally to an epoxy resin, and are talc, a silica, an alumina, an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, boric-acid zinc, etc. Since especially hydrates, such as an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, and boric-acid zinc, emit water by the pyrolysis at the time of combustion and promote fire extinguishing, they are desirable. These inorganic fillers can be used combining independent or two kinds or more.

[0012] The organic fiber base materials of the shape of a sheet which sinks in are an aramid fiber, aromatic polyester fiber, polyphenylene sulfide fiber, 6 nylon fiber, 66 nylon fiber, etc., and do not limit the above-mentioned epoxy resin constituent especially. It can use combining two or more kinds, and these organic fiber can also be combined [independent or] with an inorganic fiber. When carrying out sinking-in desiccation of the above-mentioned epoxy resin constituent at the organic fiber base material containing an aramid fiber and considering as an insulating layer at a prepreg pan, since fire retardancy becomes good further by choosing the aramid fiber which makes poly para-phenylene terephthalamide fiber a subject, it is desirable.

[0013]

[Example] As example 1 component (A), the bisphenol A mold epoxy resin (product made from oil-ized shell "Ep-828", weight per epoxy equivalent 189) 100 mass section, As a component (B), the phenol novolak resin 70 mass section, the (Component C) 120 mass section, The varnish which blended the aluminum-hydroxide 100 mass section as the condensation mold phosphoric ester (product made from Daihachi chemistry "PX-200") 110 mass section and a component (E), and blended the 2-ethyl-4-methylimidazole 0.1 mass section as a hardening accelerator as a component (D) was prepared. The resin solid content content in which this varnish contains an aluminum hydroxide, using a methyl ethyl ketone as a solvent is 65 mass %. The above-mentioned varnish was dried for 15 minutes at sinking in and 130 degrees C to the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric with a thickness of 100 micrometers, and the prepreg of resin content 52 mass % was obtained. this prepreg -- eight-sheet superposition -- the -- copper foil (18 micrometers in thickness) was laid up and down, heating pressing was carried out for 60 minutes on condition that the temperature of 170 degrees C, and pressure 4.9MPa, and the copper-clad laminate of 0.8mm of board thickness was obtained.

[0014] As a component (D), instead of condensation mold phosphoric ester, reactant phosphoric ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") was considered as the configuration which carries out 120 mass sections combination, and others made it be the same as that of an example 1 in example 2 example 1.

[0015] In example 3 example 1, it considered as the configuration which carries out Lynn content phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 50 mass sections combination of the condensation mold phosphoric ester (product made from the Daihachi chemistry "PX-200") as the 100 mass sections and a component (D), and others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0016] In example 4 example 1, it considered as the configuration which carries out Lynn content phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 55 mass sections combination of the reactant phosphoric ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") instead of condensation mold phosphoric ester as the 100 mass sections and a component (D), and others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0017] In example 5 example 1, it considered as the configuration which carries out nitrogen content phenol novolak resin (nitrogen content 20 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 50 mass sections combination of the condensation mold phosphoric ester (product made from the Daihachi chemistry "PX-200") as the 100 mass sections and a component (D), and others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0018] In example 6 example 1, it considered as the configuration which carries out nitrogen content phenol novolak resin (nitrogen content 20 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 55 mass sections combination of the reactant phosphoric ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") instead of condensation mold phosphoric ester as the 100 mass sections and a component (D), and others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0019] In example 7 example 1 Lynn content phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B) The 100 mass sections, Reactant phosphoric ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") instead of condensation mold phosphoric ester as a component (D) 55 mass sections, Considering as the configuration which carries out 150 mass sections combination of the magnesium hydroxide instead of an aluminum hydroxide as a component (E), others presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0020] In example 8 example 3, instead of the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric, sinking-in desiccation was carried out and others made the varnish be the same as that of an example 3 at the poly para-phenylene diphenyl ether terephthalamide fiber nonwoven fabric.

[0021] In example 9 example 4, instead of the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric, sinking-in desiccation was carried out and others made the varnish be the same as that of an example 4 at the poly para-phenylene diphenyl ether terephthalamide fiber nonwoven fabric.

[0022] In example 10 example 5, instead of the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric, sinking-in desiccation was carried out and others made the varnish be the same as that of an example 3 at the poly para-phenylene diphenyl ether terephthalamide fiber nonwoven fabric.

[0023] In example 11 example 6, instead of the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric, sinking-in desiccation was carried out and others made the varnish be the same as that of an example 4 at the poly para-phenylene diphenyl ether terephthalamide fiber nonwoven fabric.

[0024] The varnish which blended the phenol novolak resin 70 mass section as the non-containing halogen bisphenol A mold epoxy resin (product made from oil-ized shell "Ep-828", weight per epoxy equivalent 189) 100 mass section and a component (B), and blended the 2-ethyl-4-methylimidazole 0.1 mass section as a hardening accelerator as example of comparison 1 component (A) was prepared. The resin solid content content of this varnish is 65 mass %, using a methyl ethyl ketone as a solvent. Sinking-in desiccation of said varnish was carried out at the poly para-phenylene terephthalamide fiber nonwoven fabric with a thickness of 100 micrometers, and the prepreg of resin content 52 mass % was obtained. this prepreg -- eight-sheet superposition -- the -- copper foil (18 micrometers in thickness) was laid up and down, heating pressing was carried out for 60 minutes on condition that the temperature of 170 degrees C, and pressure 4.9MPa, and the copper-clad laminate of 0.8mm of board thickness was obtained.

[0025] In the example 1 of example of comparison 2 comparison, it considered as the configuration which carries out Lynn content phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 100 mass sections combination of the aluminum hydroxide as the 100 mass sections and a component (E), and others presupposed that it is the same as that of the example 1 of a comparison.

[0026] As a component (B), instead of phenol novolak resin, Lynn denaturation phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) was considered as the configuration which carries out reactant phosphoric

ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") as the 100 mass sections and a component (D), and carries out 100 mass sections combination of the aluminum hydroxide as 55 mass sections and a component (E), and others made it be the same as that of the example 1 of a comparison in the example 1 of example of comparison 3 comparison.

[0027] In the example 1 of example of comparison 4 comparison, it considered as the configuration which carries out Lynn denaturation phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 100 mass sections combination of the aluminum hydroxide as the 100 mass sections, the (Component C) 120 mass section, and a component (E), and others presupposed that it is the same as that of the example 1 of a comparison.

[0028] As a component (B), instead of phenol novolak resin, Lynn denaturation phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) was considered as the configuration which carries out reactant phosphoric ester (product made from the Ajinomoto fine techno "reactivity RDP") as the 100 mass sections and a component (D), and carries out 100 mass sections combination of the aluminum hydroxide as the 100 mass sections and a component (E), and others made it be the same as that of the example 1 of a comparison in the example 1 of example of comparison 5 comparison.

[0029] In the example 1 of example of comparison 6 comparison, it considered as the configuration which carries out Lynn denaturation phenol novolak resin (Lynn content 3.2 mass %) instead of phenol novolak resin as a component (B), and carries out 200 mass sections combination of the aluminum hydroxide as the 100 mass sections, the (Component C) 120 mass section, and a component (E), and others presupposed that it is the same as that of the example 1 of a comparison.

[0030] About the copper-clad laminate of each above-mentioned example, fire retardancy and the measurement result of glass transition temperature (T_g) are shown in Tables 1-3. The fire retardancy shown in front Naka was examined based on the UL-94 examining method. T_g was measured using the apparatus for thermomechanical analysis (TMA). The resin combination presentation (mass section) was also collectively shown in each table.

[0031]

[Table 1]

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)		100	100	100	100	100	100	100
(B)	P,N 非含有	70	70	—	—	—	—	—
	リン含有	—	—	100	100	—	—	100
	窒素含有	—	—	—	—	100	100	—
(C)		120	120	120	120	120	120	120
(D)	非反応性	110	—	50	—	50	—	—
	反応性	—	120	—	55	—	55	55
(E)	Al(OH) ₃	100	100	100	100	—	—	—
	Mg(OH) ₂	—	—	—	—	150	150	150
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
T _g (°C)		135	131	140	142	145	145	140

[0032]

[Table 2]

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
(A)		100	100	100	100	100	100
(B)	P,N 非含有	70	—	—	—	—	—
	リン含有	—	100	100	100	100	100
(C)		—	—	—	120	—	120
(D)	非反応性	—	—	—	—	—	—
	反応性	—	—	55	—	100	—
(E)	Al(OH) ₃	—	100	100	100	100	200
	Mg(OH) ₂	—	—	—	—	—	—
難燃性		燃焼	燃焼	V-1	V-1	V-1	V-1
T _g (°C)		130	117	107	141	100	141

[0033]

[Table 3]

	実 施 例							
	3	4	5	6	8	9	10	11
アラミド繊維基材	ポリパラフェニレンテレ フタラミド繊維不織布				ポリパラフェニレンジフェニル エーテルテレフタラミド繊維 不織布			
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
燃焼時間(秒, 平均)	2	2	2	2	4	4	4	4
T _g (°C)	140	142	145	145	140	142	145	145

[0034] Advanced fire retardancy can be given maintaining the glass transition temperature (T_g) of a laminate for the first time by combining component (A) - (E) with an organic sheet-like fiber base material as an indispensable component as an epoxy resin constituent which carries out sinking-in maintenance so that clearly from Tables 1-2. Since advanced fire retardancy can be maintained reducing the loadings of component (D) phosphorus compounds when choosing the phenol resin containing Lynn or nitrogen into a molecule frame as a component (B), it leads to the improvement in glass transition temperature (T_g) of a laminate (examples 3-7).

[0035] Moreover, if poly para-phenylene terephthalamide fiber is chosen also in an aramid fiber as organic fiber which constitutes a base material, with the combination of this and the resin constituent concerning this invention, the burn time by the UL-94 examining method becomes short, and can give much more advanced fire retardancy, so that clearly from Table 3.

[0036]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the resin constituent concerning this invention can improve sharply the fire retardancy of the insulating layer which the organic sheet-like fiber base material was made to carry out sinking-in maintenance, and constituted this, without including a halogen substantially.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The epoxy resin constituent substantially characterized by using as an indispensable component the thermosetting resin which has (A) halogen non-containing epoxy resin, (B) phenol resin, and (C) dihydrobenzoxazine ring excluding the halogen for fire-resistant grant, (D) phosphorus compounds, and (E) inorganic filler.

[Claim 2] The epoxy resin constituent according to claim 1 with which phenol resin is characterized by doing 1-10 mass % content of Lynn into a molecule frame.

[Claim 3] The epoxy resin constituent according to claim 1 with which phenol resin is characterized by doing 15-30 mass % content of nitrogen into a molecule frame.

[Claim 4] Prepreg characterized by coming to carry out sinking-in desiccation of the epoxy resin constituent according to claim 1 to 3 at an organic sheet-like fiber base material.

[Claim 5] Prepreg according to claim 4 characterized by an organic sheet-like fiber base material being an aramid fiber nonwoven fabric or aramid fiber textile fabrics.

[Claim 6] Prepreg according to claim 5 to which an aramid fiber is characterized by making poly para-phenylene terephthalamide fiber into a subject.

[Claim 7] The printed wired board equipped with the insulating layer which comes to carry out heating pressing of the layer of prepreg according to claim 4 to 6.

[Claim 8] The laminate which comes to carry out heating pressing of the layer of prepreg according to claim 4 to 6.

[Claim 9] The metal flare laminate with which the metallic foil is united at least with one side of a laminate according to claim 8.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302879

(P2001-302879A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 F 0 7 2
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	S 4 F 1 0 0
	1 0 5		1 0 5 A 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 J 5/04	C F C	C 0 8 J 5/04	C F C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-123496(P2000-123496)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(71) 出願人 000001203

新神戸電機株式会社

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 那須 肇

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

(72) 発明者 平岡 宏一

東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

新神戸電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、ならびにそれを用いたプリプレグおよびプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】シート状の有機繊維基材に保持させて絶縁層を構成したときに、ハロゲン元素を実質的に含まずに良好な難燃性を付与できるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) ハロゲン非含有エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、(D) リン化合物、(E) 無機充填材を必須成分としたエポキシ樹脂組成物とする。これをアラミド繊維（好ましくはポリパラフェニレンテレフタリド繊維）基材に含浸保持させて絶縁層を構成する。成分(B)は分子骨格中にリン原子や窒素原子を含有するフェノールノボラック樹脂が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】難燃性付与のためのハロゲン元素を実質的に含まず、(A)ハロゲン非含有エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、(D)リン化合物、(E)無機充填材を必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】フェノール樹脂が、分子骨格中にリンを1～10質量%含有することを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】フェノール樹脂が、分子骨格中に窒素を15～30質量%含有することを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物をシート状の有機繊維基材に含浸乾燥してなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項5】シート状の有機繊維基材がアラミド繊維不織布又はアラミド繊維織布であることを特徴とする請求項4記載のプリプレグ。

【請求項6】アラミド繊維が、ポリパラフェニレンテトラミド繊維を主体としたものであることを特徴とする請求項5記載のプリプレグ。

【請求項7】請求項4～6のいずれかに記載のプリプレグの層を加熱加圧成形してなる絶縁層を備えたプリント配線板。

【請求項8】請求項4～6のいずれかに記載のプリプレグの層を加熱加圧成形してなる積層板。

【請求項9】請求項8記載の積層板の少なくとも片面に金属箔が一体化されている金属張り積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、実質的にハロゲン元素を含有することなく難燃性を有するエポキシ樹脂組成物に関する。このエポキシ樹脂組成物は、有機繊維不織布や織布を基材とするプリプレグ用として適したものである。さらには、前記プリプレグを加熱加圧成形した絶縁層は、プリント配線板の絶縁層として適したものである。

【0002】

【従来の技術】近年、プリント配線板の絶縁層に、アラミド繊維基材(不織布や織布)が採用されるようになってきた。この絶縁層は、エポキシ樹脂をアラミド繊維基材に保持させてなるもので、アラミド繊維基材にエポキシ樹脂を含浸乾燥したプリプレグの層を加熱加圧成形して得られる。アラミド繊維、特に、パラ系アラミド繊維は負の熱膨張係数を有するので、平面方向の熱膨張係数が小さいプリント配線板を構成するのに有利である。また、アラミド繊維基材のプリプレグや絶縁層に対しては、レーザ光の照射による小径穴あけを良好に行なうことができる。従って、アラミド繊維基材の選択は、多層

のプリント配線板を製造するに当たり、配線を高密度化する上で好ましいものである。プリント配線板或いは多層プリント配線板において、絶縁層を介するプリント配線間の接続は、絶縁層に穴をあけた穴に導電性樹脂を充填したりメッキを施すことによりを行なうので、この穴を小径にできることは、プリント配線配置の有効面積を増やすことにつながる。

【0003】プリント配線板には難燃性を付与する必要がある、上記の技術では、アラミド繊維基材に難燃性エポキシ樹脂を含浸し保持させている。難燃性エポキシ樹脂は、臭素化エポキシ樹脂等、ハロゲン元素を含有する樹脂が一般的である。ハロゲン元素を含有する樹脂は、燃えても自己消火性を有し難燃性の点からは好ましいものであるが、燃焼時にハロゲンガスを発生するので環境面からは好ましくない。ハロゲン元素を含まずに、難燃性を付与することが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、アラミド繊維基材をはじめとするシート状の有機繊維基材に保持させて絶縁層を構成したときに、ハロゲン元素を実質的に含まずとも良好な難燃性を付与できるエポキシ樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、難燃性付与のためのハロゲン元素を実質的に含まず、次の(A)～(E)を必須成分とする。

(A)ハロゲン非含有エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂、(C)ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、(D)リン化合物、(E)無機充填材このようなエポキシ樹脂組成物をシート状の有機繊維基材に含浸乾燥してプリプレグとする。当該プリプレグの層を加熱加圧成形してプリント配線板の絶縁層に供する。

【0006】エポキシ樹脂含浸有機繊維基材の絶縁層に対し、ハロゲン元素を含まずに、ハロゲン元素を含む場合と同等の難燃性を付与することは、有機繊維基材自体が燃えやすいことから、エポキシ樹脂含浸ガラス繊維基材の絶縁層に難燃性を付与する場合に比べて非常に難しい課題である。しかし、上記のように、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂、リン化合物、無機充填材を含有することにより、エポキシ樹脂含浸有機繊維基材の絶縁層に対しても、一定レベルの難燃性を付与できることが判明した。その理由は、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化樹脂が難燃性を有すること、リン化合物が燃焼時に速やかに炭化層を樹脂表面に形成すること、無機充填材が不燃性であるためである。特に水和物の形の無機充填材は熱分解時に水を放出するので好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に係るエポキシ樹脂組成物

の成分(A)は、ハロゲン非含有エポキシ樹脂である。ハロゲン非含有エポキシ樹脂は、その種類を特に限定するものではないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(二官能エポキシ樹脂)、三官能エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂さらにはビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂が好ましい。また、分子骨格中にリン元素を含有するエポキシ樹脂を使用することも可能である。このリン含有エポキシ樹脂は、例えば、フェノールノボラックエポキシ樹脂と縮合リン酸エステル及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。これらのエポキシ樹脂は、単独または2種類以上を組合せて用いることができる。

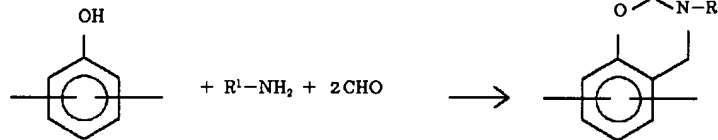
【0008】本発明に係るエポキシ樹脂組成物の成分(B)は、フェノール樹脂である。好ましくは、フェノールノボラック樹脂あるいはビスフェノールA型ノボラック樹脂である。分子骨格中にリン元素を含有するフェノール樹脂を使用することにより、さらに難燃性を高めることができる。このリン含有フェノール樹脂は、例えば、フェノールと反応型のリン酸エステル及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。分子骨格中にリン元素を含有するフェノール樹脂のリン含有率は、1~10質量%が好ましい。前記リン含有率が少ない場合、リン元素を含有することによる難燃効果が顕著でなく、多い場合、絶縁層の耐熱性が低下することにな

*る。分子骨格中に窒素を含有するフェノール樹脂を使用することによっても、さらに難燃性を高めることができる。この窒素含有フェノール樹脂は、例えば、フェノールとメラミン等のグアニジン化合物及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。分子骨格中に窒素を含有するフェノール樹脂の窒素有率は、15~30質量%が好ましい。前記窒素有率が少ない場合、窒素を含有することによる難燃効果が顕著でなく、多い場合、耐湿特性が低下することになる。これらのフェノール樹脂は、単独または2種類以上を組合せて用いることができる。

【0009】本発明に係るエポキシ樹脂組成物の成分(C)は、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂である。この熱硬化性樹脂は、ジヒドロベンゾオキサジン環を有し、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環反応により硬化する樹脂であれば特に限定しない。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物と、第1級アミンと、ホルマリンから下式のように合成される。(式中、ヒドロキシフェニレン基は、ヒドロキシル基のオルト位の少なくとも一つに水素原子が結合している。また、R¹は、メチル基、フェニル基、又は少なくとも1つの水素基が炭素数1~3のアルコキシル基で置換されたフェニル基である。)

【0010】

【化1】



本発明に係るエポキシ樹脂組成物の成分(D)は、成分(A)~(C)、(E)のいずれとも反応性を持たないリン化合物、又は成分(A)~(C)、(E)の少なくとも一つと反応するリン化合物であり、単独または2種類以上を組合せて用いることができる。非反応性のリン化合物は、例えば、トリフェニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスファイト等である。また、反応性のリン化合物は、例えば、3分子のフェノール化合物が1分子のオキシ3塩化リンと反応して得られるものであり、前記3分子のフェノール化合物のうち少なくとも一つは少なくとも2個のヒドロキシル基を有する。レゾルシルジフェニルフォスフェート等である。

【0011】本発明に係るエポキシ樹脂組成物の成分(E)は、エポキシ樹脂に付加的に難燃性を付与するためのもので、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛等である。特に、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛等水和物は、燃焼時の熱分解で水を放出し消火を促

※進するので好ましい。これらの無機充填材は、単独または2種類以上を組合せて用いることができる。

【0012】上記のエポキシ樹脂組成物を含浸するシート状の有機繊維基材は、アラミド繊維、芳香族ポリエステル繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、6ナイロン繊維、66ナイロン繊維などであり、特に限定するものではない。これらの有機繊維は、単独または2種類以上を組合せて用いることができ、無機繊維と組合せることも可能である。アラミド繊維を含有する有機繊維基材に上記エポキシ樹脂組成物を含浸乾燥して、アブリゲさらには絶縁層とする場合は、ポリパラフェニレンテレフトラミド繊維を主体とするアラミド繊維を選択することによりさらに難燃性が良好になるので好ましい。

【0013】

【実施例】実施例1

成分(A)としてビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製「Ep-828」、エポキシ当量189)100質量部、成分(B)としてフェノールノボラック樹脂70質量部、成分(C)120質量部、成分(D)と

して縮合型リン酸エステル（大八化学製「PX-200」）110質量部、成分（E）として水酸化アルミニウム100質量部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1質量部を配合したワニスを調製した。このワニスは、溶剤としてメチルエチルケトンを用い、水酸化アルミニウムを含む樹脂固形分含有量が65質量%である。上記ワニスを厚さ100 μ mのポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布に含浸、130℃で15分間乾燥し、樹脂含有量52質量%のプリプレグを得た。このプリプレグを8枚重ね合わせ、その上下に銅箔（厚さ18 μ m）を載置し、温度170℃、圧力4.9MPaの条件で60分間加熱加圧成形して、板厚0.8mmの銅張り積層板を得た。

【0014】実施例2

実施例1において、成分（D）として縮合型リン酸エステルの代わりに反応性リン酸エステル（味の素ファインテクノ製「反応性RDP」）を120質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0015】実施例3

実施例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン含有フェノールノボラック樹脂（リン含有率3.2質量%）を100質量部、成分（D）として縮合型リン酸エステル（大八化学製「PX-200」）を50質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0016】実施例4

実施例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン含有フェノールノボラック樹脂（リン含有率3.2質量%）を100質量部、成分（D）として縮合型リン酸エステルの代わりに反応性リン酸エステル（味の素ファインテクノ製「反応性RDP」）を55質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0017】実施例5

実施例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりに窒素含有フェノールノボラック樹脂（窒素含有率20質量%）を100質量部、成分（D）として縮合型リン酸エステル（大八化学製「PX-200」）を50質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0018】実施例6

実施例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりに窒素含有フェノールノボラック樹脂（窒素含有率20質量%）を100質量部、成分（D）として縮合型リン酸エステルの代わりに反応性リン酸エステル（味の素ファインテクノ製「反応性RDP」）を55質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0019】実施例7

実施例1において、成分（B）としてフェノールノボラ

ック樹脂の代わりにリン含有フェノールノボラック樹脂（リン含有率3.2質量%）を100質量部、成分（D）として縮合型リン酸エステルの代わりに反応性リン酸エステル（味の素ファインテクノ製「反応性RDP」）を55質量部、成分（E）として水酸化アルミニウムの代わりに水酸化マグネシウムを150質量部配合する構成とし、その他は、実施例1と同様とした。

【0020】実施例8

実施例3において、ワニスをポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布の代わりにポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタリド繊維不織布に含浸乾燥し、その他は、実施例3と同様とした。

【0021】実施例9

実施例4において、ワニスをポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布の代わりにポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタリド繊維不織布に含浸乾燥し、その他は、実施例4と同様とした。

【0022】実施例10

実施例5において、ワニスをポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布の代わりにポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタリド繊維不織布に含浸乾燥し、その他は、実施例5と同様とした。

【0023】実施例11

実施例6において、ワニスをポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布の代わりにポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタリド繊維不織布に含浸乾燥し、その他は、実施例6と同様とした。

【0024】比較例1

成分（A）としてハロゲン非含有のビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェル製「Ep-828」）、エポキシ当量189）100質量部、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂70質量部、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.1質量部を配合したワニスを調製した。このワニスは、溶剤としてメチルエチルケトンを用い、樹脂固形分含有量が65質量%である。前記ワニスを厚さ100 μ mのポリパラフェニレンテレフタリド繊維不織布に含浸乾燥し、樹脂含有量52質量%のプリプレグを得た。このプリプレグを8枚重ね合わせ、その上下に銅箔（厚さ18 μ m）を載置し、温度170℃、圧力4.9MPaの条件で60分間加熱加圧成形して、板厚0.8mmの銅張り積層板を得た。

【0025】比較例2

比較例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン含有フェノールノボラック樹脂（リン含有率3.2質量%）を100質量部、成分（E）として水酸化アルミニウムを100質量部配合する構成とし、その他は、比較例1と同様とした。

【0026】比較例3

比較例1において、成分（B）としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン変性フェノールノボラック樹脂

(リン含有率3.2質量%)を100質量部、成分(D)として反応性リン酸エステル(味の素ファインテクノ製「反応性RDP」)を55質量部、成分(E)として水酸化アルミニウムを100質量部配合する構成とし、その他は、比較例1と同様とした。

【0027】比較例4

比較例1において、成分(B)としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン変性フェノールノボラック樹脂(リン含有率3.2質量%)を100質量部、成分(C)120質量部、成分(E)として水酸化アルミニウムを100質量部配合する構成とし、その他は、比較例1と同様とした。

【0028】比較例5

比較例1において、成分(B)としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン変性フェノールノボラック樹脂(リン含有率3.2質量%)を100質量部、成分(D)として反応性リン酸エステル(味の素ファインテクノ製「反応性RDP」)を100質量部、成分(E)*

*として水酸化アルミニウムを100質量部配合する構成とし、その他は、比較例1と同様とした。

【0029】比較例6

比較例1において、成分(B)としてフェノールノボラック樹脂の代わりにリン変性フェノールノボラック樹脂(リン含有率3.2質量%)を100質量部、成分(C)120質量部、成分(E)として水酸化アルミニウムを200質量部配合する構成とし、その他は、比較例1と同様とした。

10 【0030】上記各例の銅張り積層板について、難燃性、ガラス転移温度(Tg)の測定結果を表1～3に示す。表中に示した難燃性は、UL-94試験法に基づき試験した。Tgは、熱機械分析装置(TMA)を使用して測定した。各表には、樹脂配合組成(質量部)も併せて示した。

【0031】

【表1】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)		100	100	100	100	100	100	100
(B)	P,N 非含有	70	70	—	—	—	—	—
	リン含有	—	—	100	100	—	—	100
	窒素含有	—	—	—	—	100	100	—
(C)		120	120	120	120	120	120	120
(D)	非反応性	110	—	50	—	60	—	—
	反応性	—	120	—	55	—	55	55
(E)	Al(OH) ₃	100	100	100	100	—	—	—
	Mg(OH) ₂	—	—	—	—	150	150	150
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tg(℃)		135	131	140	142	145	145	140

【0032】

※ ※【表2】

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
(A)		100	100	100	100	100	100
(B)	P,N 非含有	70	—	—	—	—	—
	リン含有	—	100	100	100	100	100
(C)		—	—	—	120	—	120
(D)	非反応性	—	—	—	—	—	—
	反応性	—	—	55	—	100	—
(E)	Al(OH) ₃	—	100	100	100	100	200
	Mg(OH) ₂	—	—	—	—	—	—
難燃性		燃焼	燃焼	V-1	V-1	V-1	V-1
T _g (°C)		130	117	107	141	100	141

【0033】

* * 【表3】

	実 施 例							
	3	4	5	6	8	9	10	11
アラミド繊維基材	ポリパラフェニレンテレ フタラミド繊維不織布				ポリパラフェニレンジフェニル エーテルテレフタラミド繊維 不織布			
難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
燃焼時間(秒, 平均)	2	2	2	2	4	4	4	4
T _g (°C)	140	142	145	145	140	142	145	145

【0034】表1～2から明らかなように、シート状の有機繊維基材に含浸保持させるエポキシ樹脂組成物として、成分(A)～(E)を必須成分として組合せることにより初めて、積層板のガラス転移温度(T_g)を維持したまま、高度な難燃性を付与することができる。成分(B)として分子骨格中にリンや窒素を含有するフェノール樹脂を選択する場合は、成分(D)リン化合物の配合量を減らしながら高度な難燃性を維持できるので、積層板のガラス転移温度(T_g)向上につながる(実施例3～7)。

【0035】また、表3から明らかなように、基材を構※

※成する有機繊維としてアラミド繊維、中でも、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維を選択すると、これと本発明に係る樹脂組成物との組合せにより、UL-94試験法による燃焼時間が短くなり一層高度な難燃性を付与することができる。

【0036】

【発明の効果】上述のように、本発明に係る樹脂組成物は、ハロゲン元素を実質的に含まずに、これをシート状の有機繊維基材に含浸保持させて構成した絶縁層の難燃性を大幅に改善することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08K 5/49

C08L 79/00

H05K 1/03

識別記号

610

FI

C08K 5/49

C08L 79/00

H05K 1/03

テマコード(参考)

Z

610L

610T

(72)発明者 嶋津 徹
東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号
新神戸電機株式会社内
(72)発明者 相沢 輝樹
茨城県下館市大字小川1500 日立化成工業
株式会社下館事業所内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AB02 AB05 AB06 AB28
AB29 AD27 AD28 AD45 AE23
AF02 AF03 AF16 AF19 AG03
AH23 AJ04 AK05 AK14 AL12
AL13
4F100 AA01A AA19 AB01B AB01C
AB17 AB33B AB33C AH10A
AK31A AK33A AK47A AK47K
AK53A AL05A BA02 BA03
BA08 BA10B BA10C CA23A
DG01A DG12A DG15A DH01A
EJ20 GB43 JJ07 JL00
4J002 CC04X CC19X CD05W CD06W
CM05Y DE077 DE147 DJ017
DJ047 DK007 EW046 EW066
FD017 GF00 GQ01
4J036 AD08 AF06 AF08 CC02 DD07
FA03 FA05 FA06 FB07 FB08
FB14 JA08